

<報文>方鉛鉱浮選における抑制皮膜の結晶性について

著者	佐々木 弘
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	27
号	1/2
ページ	57-65
発行年	1972-03-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32615

方鉛鉱浮選における抑制皮膜の結晶性について

佐々木 弘*

Crystalline Film on Galena in the Solution of Depressants. By Hiroshi SASAKI

The crystalline film of lead chromate and lead sulfite on galena surfaces was investigated in the solution of depressants.

The following results were obtained:

1. When oxidized galena was treated with potassium chromate solution, the crystalline lead chromate films were formed on galena surfaces. Epitaxially oriented lead chromate crystallite was obtained at an early stage as the reaction product. The crystallite oriented on the galena surface was analyzed as follows:

First direction: $(210) \text{PbCrO}_4 // \{001\} \text{PbS}$

Second direction: $(001) \text{PbCrO}_4 // \langle 010 \rangle \text{PbS}$

These directions were the same as the direction of lead sulfate film on galena.

2. In dilute solution of potassium chromate, lead chromate films were obtained as polycrystallite. In concentrated solutions, single crystalline film with the lattice constant of lead sulfate were obtained in an early stage, but the single crystalline film could not be identified whether it was lead sulfate or lead chromate. In a later stage, the film was changed to polycrystallite of lead chromate.

3. Anodic films on the galena electrode formed in potassium chromate or sodium sulfite solution were identified as lead chromate or lead sulfite, respectively. When the electrodes were polarized at small current densities, epitaxially oriented lead chromate crystallites were obtained. The direction of these oriented films was the same as that of lead chromate film in aqueous solution prepared with exchange reactions.

4. The lattice constant of lead sulfite has not known. However, when the orientation of anodic films on galena electrode in potassium sulfite solution was assumed to be the same as that of lead chromate on galena, the lattice constant of lead sulfite were analyzed as follows: orthorhombic with $a=7.88$, $b=5.44$, $c=6.74 \text{ \AA}$.

5. The mechanisms of film formation on galena surfaces in solution including precipitates were discussed in terms of the structure between galena and film.

(Received Sept. 30, 1971)

1. 緒 論

硫化鉱物の優先浮選において、方鉛鉱を抑制するためには、クロム酸イオン、亜硫酸イオン等を抑制剤として添加してその目的を達することができる。このようなイオンが方鉛鉱浮選において抑制剤として作用する主なる原因は、クロム酸鉛あるいは亜硫酸鉛の不溶性な皮膜をつくることであることが明らかになった^{1)~2)}。このような皮膜を我々は抑制皮膜と呼ぶことにする。さてこのような親水性の抑制皮膜を生成させる条件は、沈澱の生成条件と同様に、液中における Pb^{2+} と CrO_4^{2-} あるいは SO_3^{2-} の濃度が PbCrO_4 あるいは PbSO_3 の溶解度以上に存在させることによって可能である。しかし液中で沈澱反応をおこすものが、必ずしも方鉛鉱表面において結晶性皮膜として生成するとは限らない。水溶液に接する硫化鉱物表面において、沈澱反応生成物が析出する場合の過程や条件を明らかにすることは、硫化鉱物の抑制機構の解明や優先浮選法の指針を確立する上において重要な意義を有するものと思われる。

以上のような観点から、本報告においては PbCrO_4 と PbSO_3 の抑制皮膜の結晶性について述べるとともに、下地である PbS とそのような皮膜がいかなる結晶方位性を有するかを論じ、一般に固体表面に生成する皮膜の結晶化条件に関する考察をおこなったものである。

2. 試料および実験方法

方鉛鉱は大泉鉱山産の単結晶のよく発達した試料を、数 mm^3 にへき開して用いた。酸化させた方鉛鉱は、空气中電気炉内で 300°C 、10分間加熱したものを用いた。この試料は表面が硫酸鉛の薄い皮膜によっておおわれている¹⁾³⁾。この試料を亜硫酸イオンあるいはクロム酸イオンを含む溶液に浸して所定時間後、液中より試料を取り出し水洗して直ちに電子線回折の測定をおこなった。試料はすべて市販特級試薬であるクロム酸カリウムと亜硫酸ナトリウムをそのまま用いた。電子線回折は日本電子(株)製 JED-3 を用い、加速電圧 50KV またカメラ長は 35cm あるいは 50cm で測定した。

以上はあらかじめ方鉛鉱表面を酸化させて、方鉛鉱よりも溶解度の大きな硫酸鉛皮膜を方鉛鉱表面につくり、そのような試料を CrO_4^{2-} あるいは SO_3^{2-} を含む溶液に浸して PbCrO_4 あるいは PbSO_3 皮膜を形成せしめたのであるが、次に方鉛鉱電極を陽分極することによって酸化させ PbCrO_4 あるいは PbSO_3 皮膜を形成せしめる実験を行った。 $2\times 2\times 2\text{mm}^3$ ていどのへき開面を有する方鉛鉱試料の一端を Eccobond 56C (導電性接着剤, Emerson & Cuming Inc.) により銅線のリードをとり、必要な面以外は高周波絶縁塗料を塗布して電極を作製した。この電極を飽和カロメル電極 (SCE) に対して一定電位に陽分極するか、あるいは定電流にて分極して酸化させた。測定方法は前報⁴⁾⁵⁾ に述べてあるので省略する。

3. 実験結果と考察

3.1 方鉛鉱表面に生成したクロム酸鉛の結晶皮膜

方鉛鉱は天然に単結晶として産出することと、それがへき開性を有することのために古くから電子線回折の試料として多く用いられてきた⁶⁾。その多くは萩原らによってなされた方鉛鉱の酸化に関するものであり、硫酸鉛³⁾、塩基性硫酸鉛³⁾、酸化鉛⁷⁾ など主として酸素ガスによる酸化反応生成物について皮膜の結晶性を論じたものである。萩原は方鉛鉱浮選に関連した研究もおこなっており⁸⁾⁹⁾、この場合には主として捕収剤の吸着について論じている。本節では方鉛鉱へき開面を空气中で 300°C に10分間保ったときに生成する硫酸鉛の結晶性皮膜と、次にこの試料を CrO_4^{2-} を含む溶液に浸したときに生成するクロム酸鉛の皮膜について述べる。

方鉛鉱のへき開面を 300°C で10分間加熱した試料表面の電子線回折像は第1図のようになり¹⁾、これは萩原がおこなった結果と同様である³⁾。その結晶の方鉛鉱に対する方位性はすでに述べられている³⁾。この結果によると、硫酸鉛の210面は方鉛鉱のへき開面に対して平行になるような方位性を有している。硫酸鉛の210面はPb原子とS原子が同一平面上に存在している。また後述するように、210面の単位格子の長さは、 $\langle 210 \rangle$ 方向で 6.86\AA また $\langle 001 \rangle$ 方向で 6.96\AA であり、これはほぼ正形状であり、 PbS のへき開面の単但胞の長さ 5.98\AA とは16~17% のミスフィットで

3) H. Hagihara: J. Phys. Chem. **56** (1952), 610.

4) 佐々木弘, 山崎太郎: 電化, **38** (1970), 580.

5) 佐々木弘, 松岡功, 山崎太郎: 日鉱, **86** (1970), 587.

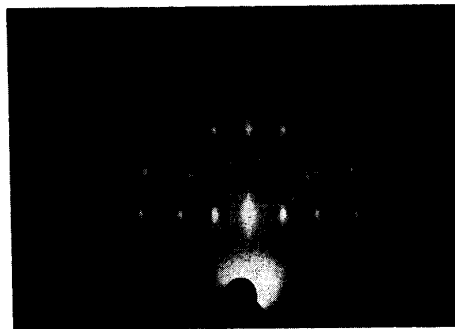
6) Z. G. Pinsker: *Electron Diffraction* (Trans. by J. A. Spink and E. Feigl), Butterworths Sci. Pub. (1953).

7) H. Hagihara: J. Phys. Soc. Japan, **8** (1953), 406.

8) H. Hagihara: J. Phys. Chem. **56** (1952), 616.

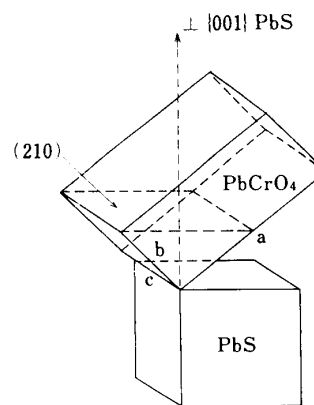
9) H. Hagihara, H. Uchikoshi & S. Yamashita: Proceeding of the 2nd International Congr. of Surface Activity, **3**(1957), 343, Butterworths, London.

しかない。方鉛鉱表面に生成した硫酸鉛が単結晶として生成し得るのは、その 210 面が下地の方鉛鉱に対して比較的小さなミスフィットを有することが一つの原因ではないかと考えられる。



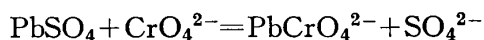
第1図 方鉛鉱へき開面に生成した硫酸鉛の皮膜

次にこのような硫酸鉛皮膜を有する方鉛鉱をクロム酸イオンを含む溶液中に浸して生じる表面皮膜について述べる。この試料を所定濃度のクロム酸カリウム水溶液に浸した後、所定時間後試料を取り出し電子回折をおこなった。得られた結果は PbSO_4 に極めて近い単結晶状皮膜とデバイ環を有する PbCrO_4 皮膜の両者であった。結果を第1表に示す。この表からわかることは、 K_2CrO_4 濃度が低いと数分後において PbCrO_4 の多結晶が得られるが、 K_2CrO_4 濃度が増すにつれて、比較的長時間で単結晶状皮膜と多結晶皮膜が生成する。その代表的な例を第3図に示す。第3図左は $1/30M$ K_2CrO_4 溶液中で10分間作用したときの回折像であるが、これは面間隔が



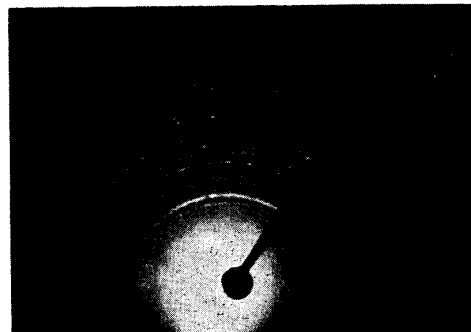
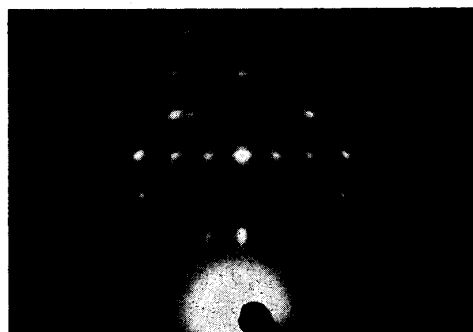
第2図 PbS 表面に生成した PbCrO_4 皮膜
 $(210) \text{PbCrO}_4 // [001] \text{PbS}$
 $[001] \text{PbSO}_4 // \langle 010 \rangle \text{PbS}$

しかし第1図-左は回折線が PbS 面に対して上方に伸びた形をとっており、このことは単結晶皮膜が方鉛鉱へき開面にはほぼ平行な繊維状構造をとっているものと解釈できる。一方第3図左は逆にそれが横方向に伸びているため、方鉛鉱へき開面に対し垂直に伸びた繊維状構造を示しているものである。48時間経過すると単結晶は完全なデバイ環となる。硫酸鉛に CrO_4^{2-} を作用させると次式のような反応によってクロム酸鉛が生成する。方鉛鉱表面においては模式的に次のような式で表わさ



$$K = 10^{7.9}$$

れるであろう。このような反応は CrO_4^{2-} の濃度が増すと平衡は右辺に移行する傾向を有すること
 $\text{PbS} : \text{PbSO}_4 + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbS} : \text{PbCrO}_4 + \text{SO}_4^{2-}$



第3図 $1/30M$ K_2CrO_4 の溶液中で生成する皮膜

左: 10分後 右: 48時間後

第1表 クロム酸鉛の皮膜生成におよぼす K_2CrO_4 濃度の影響

K_2CrO_4 濃度, M	3.3/10000	3.3/1000	3.3/200	3.3/100
時 間				
5 min	多	単	単	単
10 min	多	単	単	単
20 min	多	多	単	単
30 min	—	多	多	単
1 hr	—	多	多	単
1 d.	—	多	多	単
2 d.	—	—	—	多

単: 単結晶状皮膜

多: 多結晶状皮膜

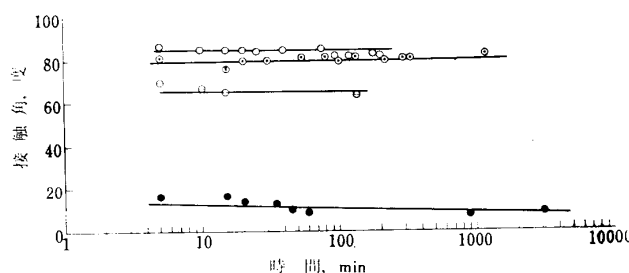
から, 同一試料の $PbSO_4$ に対しては CrO_4^{2-} 濃度が増すと $PbCrO_4$ の生成量が増加すると解釈できる. そこで第1表をみると 3.3/10000 M の K_2CrO_4 中では5分後においてすでに $PbCrO_4$ の皮膜が生成しているにもかかわらず, 3.3/100 M 溶液中では1時間を経過しても $PbSO_4$ と同一の面間隔を有する単結晶皮膜が生成している点については次の二通りの解釈ができる. 一つは K_2CrO_4 が高濃度になると $PbSO_4$ が直ちに CrO_4^{2-} と交換反応をおこさずに, $PbSO_4$ の単結晶が一度 CrO_4^{2-} と交換し易いような外形を保持した後 CrO_4^{2-} と交換反応を受け, ついには $PbCrO_4$ の多結晶になるという解釈である. もう一つの解釈は, K_2CrO_4 の濃度にかかわらず $PbCrO_4$ ができるが, 高濃度の場合にはそれが $PbSO_4$ とほとんど同じ大きさの単位胞よりなるため, みかけ上 $PbSO_4$ と区別できないとする考え方である. 後者の場合には ZnS に Cu^{2+} を作用させた場合にできる CuS 皮膜がみかけ上 ZnS と同じような結晶型を有することと類似している. 電子線回折は結晶回折像より判断を下すため, 上記二解釈のいずれが正しいかは本実験の場合速断できない. しかし反射電子線回折によって測定されるのは表面の極く薄い層の情報であることを考慮すると, $PbSO_4$ と同一結晶性を有する $PbCrO_4$ の皮膜ができている可能性が強いと考えられる. 単結晶から多結晶に移行する途中の段階では第4図左のような回折像を得た. ここに現われたデバイ環は完全な半円ではなく, およそ 60° の拡がりをもった円弧の形を有する. これから解析できることはクロム酸鉛の単結晶の210面は方鉛鉱へき開面に対して平行になっているが, その210面が左右におよそ 30° 傾斜したような形状をしていると考えられる. このようなクロム酸鉛の皮膜が多結晶に移行する以前には, 硫酸鉛の単結晶の方位と第2図に示したクロム酸鉛の方位とが極めて類似した方位をしている.

クロム酸カリウムとブチルエロフロートの両者が共存している溶液中において, 方鉛鉱表面に気泡を接触させその接触角を調べると第5図のようになる. この図から, 1/1000 M のエロフロート



第4図 クロム酸鉛の皮膜

左: $PbCrO_4$ 皮膜が単結晶構造より多結晶へ移行する途中の皮膜
 右: $10^{-2} M K_2CrO_4$, $10^{-3} M KBAf$ 溶液中で生成する皮膜



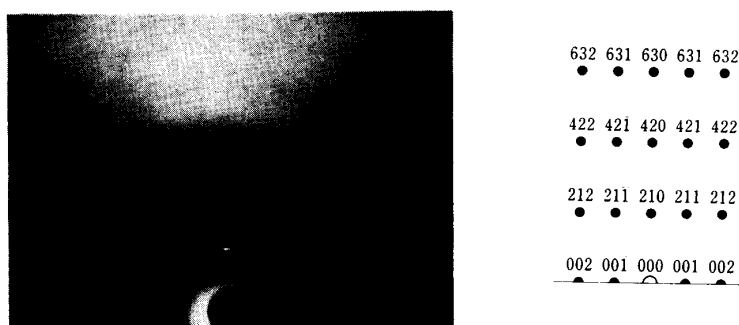
第5図 方鉛鉱に対する気泡の接触角

- へき開した方鉛鉱表面 1/1000MKBAf
 ○— " 1/1000MKBAf + 1/100MK₂CrO₄
 ●— 酸化した方鉛鉱表面 1/1000MKBAf
 ●— " 1/1000MKBAf + 1/100MK₂CrO₄

溶液中においては、表面をへき開した試料とそれを酸化させた試料との間に気泡の接触角に大差はないが、1/100MのK₂CrO₄が共存した溶液を用いると、酸化させた試料については接触角が著しく低下することが認められた。酸化させた試料は、この場合第4図-右に示すように、方鉛鉱表面にはクロム酸鉛の皮膜が認められた。松岡ら¹⁾は方鉛鉱に対するクロム酸イオンの抑制作用を浮選結果から論じたが、接触角測定からも同様の結果を得た。

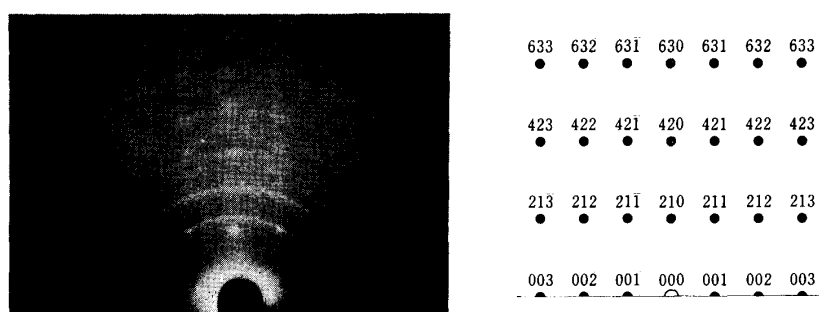
3.2 方鉛鉱を陽分極して得られるクロム酸鉛の皮膜

前節では方鉛鉱をあらかじめ酸化させ、方鉛鉱に硫酸鉛の皮膜を形成させた試料をクロム酸イオンを含む溶液中に浸してできるクロム酸鉛の皮膜について述べた。ここでは方鉛鉱電極をクロム酸イオンを含む溶液に入れ、電極を陽分極したときにできる皮膜について述べる。このような方法によって生成するクロム酸鉛の多結晶皮膜についてはすでに述べた¹⁾が、低電流密度にて短時間分極すると、単結晶皮膜の生成することがある。第6図は1/30M K₂CrO₄溶液中において85μA/cm²なる定電流密度にて500秒分極して、すばやく電解を中止して測定した試料の電子線回折像である。この像ではすでに多結晶へ移行したデバイ環も認められるが、単結晶像も存在すると考えることができる。PbCrO₄の単結晶としての指数付けは第6図の右側に示してある。これを前述の第2図および第6図と比較すると、両者の皮膜が下地のPbSに対して極めて類似した結晶方位性を有していることがわかる。すなわち、いずれの場合においても、皮膜の210面が方鉛鉱のへき開面と平行になるような方位性をとることが共通点である。

第6図 1/30M K₂CrO₄中で方鉛鉱電極を85μA/cm²の定電流密度にて500秒陽分極したときに生成する皮膜

3.3 方鉛鉱を陽分極して得られる亜硫酸鉛の皮膜

前節の場合と同様に、ここでは方鉛鉱電極を亜硫酸イオンを含む溶液に入れて、電極を陽分極したときに出来る皮膜について述べる。このような方法によって生成する亜硫酸鉛の多結晶皮膜についてはすでに述べた⁴⁾⁵⁾が、低電流密度あるいは定電位に分極すると、分極条件によっては単結



第7図 $1/30M$ Na_2SO_4 , $10^{-4}M$ KEX 中で方鉛鉱電極をSCE に対して, $0.5V$, 500 秒間陽分極させたときに生成する皮膜

第2表 $PbSO_3$ の 格 子 間 隔

計 算 値*		ASTM-2-0526 ($PbSO_3$)	
格子間隔(\AA)	hkl	格子間隔(\AA)	強度 I/I_1
4.25	011	4.25	50
3.73	111	3.73	60
3.20	210	3.20	100
3.10	102	3.11	80
2.89	211	2.87	60
2.74	020	2.71	60
2.07	302	2.05	90
2.01	113	2.02	80
1.93	312	1.94	40
1.89	401	1.89	30
1.85	410	1.85	10
1.82	321	1.82	10
1.70	303	1.72	20
1.66	230	1.66	10
1.65	322		
1.62	413	1.62	10
1.61	231		
1.55	421	1.55	5
1.45	323	1.45	10
1.43	502	1.44	5
1.41	124	1.39	5
1.38	512	1.38	10
1.37	314	1.37	5
1.24	521	1.25	50
1.24	432		
1.18	531	1.18	10

* $a=7.88\text{\AA}$, $b=5.44\text{\AA}$, $c=6.74\text{\AA}$ として計算

晶皮膜の生成することがある。第7図は $1/30M$ Na_2SO_3 と $10^{-4}M$ KEX (エチルザンセートカリウム) とが共存する溶液において, SCE に対して $0.5V$ にて 500 秒間分極したときに生成する亜硫酸鉛の皮膜である。分極時間を 1,000 秒にすると単結晶皮膜は消失する¹⁰⁾。さて亜硫酸鉛の結晶解析は未だおこなわれていないが, ASTM カード (ASTM X-Ray Card 2-0526) によるとX線による回折測定結果が報告されている。しかしその結晶型については記入されていない。第7図

10) 佐々木弘, 臼井進之助, : 選研彙, **27** (1971), 49.

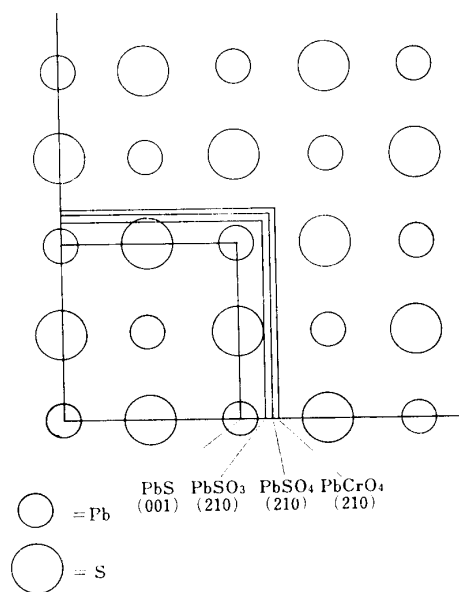
のデバイ環の格子間隔は ASTM カードに一致するので、ここで生じた皮膜は亜硫酸鉛であることが確認された。前述したように方鉛鉱表面に出来る硫酸鉛とクロム酸鉛の皮膜の間には、その結晶型および皮膜の下地に対する方位性が極めて類似している。そこで亜硫酸鉛の場合にも硫酸鉛あるいはクロム酸鉛と同様な皮膜の生成がおこると仮定した。その結果を記入したのが第7図の右側に示してある。これから亜硫酸鉛の結晶型としては斜方晶系であり、 $a=7.88$, $b=5.44$, $c=6.74\text{\AA}$ と推定できる。この推定値が妥当な値であるかどうかを、ASTM カードと比較したのが第2表である。第2表によると、ASTM カードと比較的一致した結果が得られるので、PbS 表面に生成する亜硫酸鉛の皮膜は斜方晶系として取扱ってもよいのではないかと考えられる。

3.4 皮膜の結晶性に関する考察

ここでは前節までに得られた実験結果について考察を試みることにする。今回の研究目的は、溶液内で沈澱反応をおこす物質が固体表面に接着するときの一般的法則を結晶学的な見地から考察を試みることである。

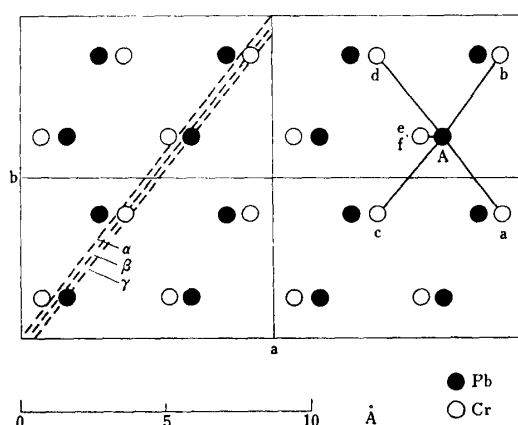
まず下地の PbS と皮膜の PbCrO_4 あるいは PbSO_3 の結晶型との関連について述べる。このような系には、蒸着膜と下地の関連性を取扱った例が古くから知られている。蒸着膜が下地の結晶に対してエピタキシャル生長する場合の生因の説明としては、ミスフィットによるとする説がある。ミスフィットとは下地の結晶と皮膜の結晶の格子間隔の差の割合を意味するが、それが小さいとエピタキシャル生長ができるという説である¹¹⁾。本実験の場合、方鉛鉱の 001 面に対して皮膜の 210 面が平行関係になったとして解釈を試みる。皮膜の 210 面の単位胞の長さは PbCrO_4 で 7.07, 7.13 \AA であり、ほぼ正方形に近い。また PbSO_3 ではそれが 6.71, 6.74 \AA となり、 PbSO_4 では 6.86 と 6.96 \AA であり、いずれも正方形に近い、したがって皮膜の 210 面が PbS の 001 面に平行になるような配置をとることは理解され易い。さてこのような準正方形の方鉛鉱に対するミスフィットを調べると、第8図からわかるように、クロム酸鉛では19と20%、亜硫酸鉛で14と13%、また硫酸鉛では17と16%になる。ミスフィットが小さい場合には、エピタキシャル生長が容易であると考えられるが、固液界面で生長する皮膜については統一見解が見出されていないため、本実験のように単結晶から多結晶へ移行する原因をミスフィットだけから論ずることは出来ないように考えられる。

方鉛鉱の酸化皮膜である PbSO_4 が、溶液中の CrO_4^{2-} と交換反応をおこすときは、下地が PbSO_4 であるため、その交換によって出来る PbCrO_4 は結晶化し易いであろう。その理由は、 PbSO_4 も PbCrO_4 も同一結晶系に属し、結晶軸の長さもほとんど変わらないからである。斜方晶系の a, b, c , 各軸に対するミスフィットは 2.2, 3.6, 2.5% である。そこで SO_4^{2-} と交換した CrO_4^{2-} が PbSO_4 の結晶中に入り込んで PbCrO_4 を形成したとしても、大きな歪をとまなうことなく結晶が安定に存在できるであろう。このことは第一節で述べた第1図の回折像と関連することであり、 K_2CrO_4 の高濃度溶液で置換させた皮膜が最初単結晶状であり、しかも PbSO_4 と格子定数がほとんど区別のつかない皮膜であるという実験結果を対比すると興味深い。いわばここで生成した皮膜は PbSO_4 とほとんど同一の格子定数を有する PbCrO_4 の単結晶皮膜であると考えても矛盾しない。



第8図 皮膜の 210 面の PbS に対するミスフィット

11) 渡辺伝次郎: 薄膜・表面現象, 材料科学講座, 6 (1969), 共立出版.

第9図 PbCrO_4 の Pb 原子と Cr 原子の配置*

すでに述べたように、皮膜の210面が方鉛鉱の001面に平行になるような結晶配置をとるが、このことは結晶内の原子の相対位置と関係があると考えられる。斜方晶系の PbCrO_4 は210面に平行な平面に Pb および Cr 原子が存在する。第9図に PbCrO_4 の ab 面における Pb および Cr 原子の配置を示した。この図からわかるように、Pb 原子ばかりで作る平面と、Cr 原子ばかりで作る平面とはわずかの差で重ならない。 PbSO_4 について云えば、210面に平行な平面上に Pb 原子および S 原子が存在するが、Pb 原子で作る平面と S 原子で作る平面とほとんど一致する。いずれにしても210面に平行に Pb, Cr, S 原子が配置している。このような原子の配置は、それが結晶性の皮膜として生長するときには有効に作用するものと考えられよう。

方鉛鉱は Pb と S 原子が、NaCl 型の原子配置をしている。したがって S-Pb-S のなす角はそれぞれ 90° である。また Pb-S 間の距離は 2.96\AA である。一方 PbCrO_4 の Pb 原子と Cr 原子との結合方位は、第9図からわかるように、結合長さが 3.29\AA となり方鉛鉱の Pb-S 結合距離に比べて長く、また210面に対しては約 73° 傾斜した方向に配置する。このように下地の PbS と皮膜の PbCrO_4 について、その原子の位置関係の異なることが、単結晶皮膜として生長せず、途中からは多結晶に移行する原因の一つであると考えられる。

以上、皮膜の生成に関してミスフィットによる生成条件、それに原子の結合方向の2つの立場から考察をおこなった。皮膜が下地に対してエピタキシャル生長するかどうかは、ミスフィットがある程度小さいときには単結晶状皮膜ができることが予想されるが、一方下地の原子と皮膜の原子間の結合方位に関するパラメーター（結合距離、結合角）が下地の PbS とどのような関係になっているかが重要な因子である点についても論及した。いずれの問題も、溶液内で生成する皮膜については実験例も少なく、今後の研究課題として残されたものである。

4. 総 括

方鉛鉱に対する抑制皮膜の結晶性に関して、クロム酸鉛と亜硫酸鉛の皮膜をとり上げて研究した結果、次のようなことがわかった。

1. クロム酸鉛の単結晶皮膜が出来るときには、その皮膜の結晶方位があらかじめ方鉛鉱表面に出来ていた硫酸鉛の単結晶皮膜と同様な方位をとることがわかった。PbS に対する方位性は次のようになる。

* 黒丸は Pb, 白丸は Cr 原子を表わす。Aなる Pb 原子の周りには a, b, c, d, e, f なる6ヶの Cr 原子が配位している。紙面からの高さは $A=2.39$, $a, b=2.21$, $c, d=1.35$, $e=-1.39$, $f=5.78\text{\AA}$ である Cr 原子は Pb のまわりで正八面体構造をとらない。

図中210面を α で示したが、Pb あるいは Cr 原子ばかりで作る平面は γ, β となり α に平行である。

第一方向 (210) $\text{PbCrO}_4 // \{001\} \text{PbS}$

第二方向 $[001] \text{PbCrO}_4 // \langle 010 \rangle \text{PbS}$

2. クロム酸鉛の皮膜は一般に多結晶として得られるが、クロム酸イオン濃度が増すと PbSO_4 と同一格子定数を有する単結晶状皮膜に移行する。しかし最初に出来た単結晶状皮膜が未反応の PbSO_4 か、あるいは PbSO_4 と同一格子定数を有する PbCrO_4 かは判定できなかった。
3. 方鉛鉱電極を用いて陽分極することによっても、 PbCrO_4 および PbSO_3 の皮膜ができる。低電流密度によって分極してできる PbCrO_4 皮膜は、置換反応によって出来ると同じ方位性を有する単結晶皮膜になった。
4. 亜硫酸鉛の結晶構造は不明であったが、亜硫酸鉛の単結晶皮膜がクロム酸鉛のそれと同様の方位性を有すると仮定して解析すると、斜方晶系であり単位格子の長さは、 $a=7.88$, $b=5.44$, $c=6.74\text{\AA}$ になった。この値は ASTM の X 線データとよく一致する。
5. 溶液内で沈澱反応をおこすものが、固体表面に皮膜として生成するためには、ミスフィットによる生成条件、それに下地と皮膜に存在する原子の位置関係が重要であることを考察した。

本研究をおこなうにあたり、終始有益なる討論をしていただいた東北大学選鉱製錬研究所教授臼井進之助博士ならびに東北大学工学部教授下飯坂潤三博士に感謝いたします。また電子線回折の測定に関しては、東北大学教授選鉱製錬研究所長南部松夫博士、同所教授本間敏夫博士ならびに同所加藤清一助手に多大の御援助をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。